

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-17803

(43) 公開日 平成10年(1998) 1月20日

| (51) Int.Cl. ⁶ | 識別記号 | 庁内整理番号 | F I | 技術表示箇所 |
|---------------------------|-------|--------|---------------|---------|
| C 0 9 D 11/00 | P S Z | | C 0 9 D 11/00 | P S Z |
| B 4 1 J 2/01 | | | B 4 1 M 5/00 | E |
| B 4 1 M 5/00 | | | C 0 9 D 11/10 | P T N |
| C 0 9 D 11/10 | P T N | | B 4 1 J 3/04 | 1 0 1 Y |

審査請求 未請求 請求項の数19 O L (全 35 頁)

(21) 出願番号 特願平8-177599

(22) 出願日 平成8年(1996) 7月8日

(71) 出願人 000005496

富士ゼロックス株式会社
東京都港区赤坂二丁目17番22号

(72) 発明者 山下 嘉郎

神奈川県南足柄市竹松1800番地 富士ゼロ
ックス株式会社内

(72) 発明者 橋本 健

神奈川県南足柄市竹松1800番地 富士ゼロ
ックス株式会社内

(72) 発明者 井上 洋

神奈川県南足柄市竹松1800番地 富士ゼロ
ックス株式会社内

(74) 代理人 弁理士 渡部 剛 (外1名)

(54) 【発明の名称】 インクジェット記録用インク及びインクジェット記録方法

(57) 【要約】

【課題】 にじみ及び画像ムラがなく、十分な画像濃度で、紙上での乾燥が早く、かつ吐出信頼性が良好なインクジェット記録用インク及びそれを用いるインクジェット記録方法を提供する。

【解決手段】 水、色材、水溶性有機溶剤を含有するインクジェット記録用インクであって、平均分子量1000～20000の遊離または塩構造のカルボキシル基を有する重合体を0.1～3重量%、常温において固体であり、100～350℃において、重量で50%以上気化する水溶性有機化合物を1～20重量%及び式： $R-O-X_n$ H (R：C₄～₈アルキル、アルケニル、アルキニル、フェニル、アルキルフェニル、アルケニルフェニル又はシクロアルキル基、X：オキシエチレン又はオキシプロピレン基、n：1～4)で示される化合物を1～20重量%含有し、インクの表面張力が20～40mN/m、pHが7.5以上である。液滴1ドロップ当たりのインク吐出量が1～70ngの状態でのインクジェット記録を行う。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 水、色材、水溶性有機溶剤を含有するインクジェット記録用インクにおいて、該インクが、平均分子量1000～20000の遊離のまたは塩構造のカルボキシル基を有する重合体を0.1～3重量%、常温において固体であり、100～350℃の温度範囲において、重量で50%以上気化する水溶性有機化合物を1～20重量%および式：



(式中、R：C₁～C₈ アルキル、アルケニル、アルキニル、フェニル、アルキルフェニル、アルケニルフェニル、およびシクロアルキル基から選ばれる官能基、X：オキシエチレンまたはオキシプロピレン基、n：1～4)で示される化合物を1～20重量%含有し、インクの表面張力が20～40mN/m、pHが7.5以上であることを特徴とするインクジェット記録用インク。

【請求項2】 遊離のまたは塩構造のカルボキシル基を有する重合体の平均分子量が、1500～10000であることを特徴とする請求項1記載のインクジェット記録用インク。

【請求項3】 遊離のまたは塩構造のカルボキシル基を有する重合体が、疎水性 α 、 β -不飽和エチレン性モノマーと遊離のまたは塩構造のカルボキシル基を有する親水性モノマーとの共重合体であることを特徴とする請求項1記載のインクジェット記録用インク。

【請求項4】 疎水性 α 、 β -不飽和エチレン性モノマーが、スチレン、アクリル酸エステル、メタクリル酸エステルおよびマレイン酸エステルからなる群より選択された少なくとも1種のモノマーである請求項3記載のインクジェット記録用インク。

【請求項5】 親水性モノマーが、アクリル酸、メタクリル酸およびマレイン酸よりなる群より選択された少なくとも1種のモノマーである請求項3記載のインクジェット記録用インク。

【請求項6】 疎水性 α 、 β -不飽和エチレン性モノマーと遊離のまたは塩構造のカルボキシル基を有する親水性モノマーとの比率が4：1～1：4の範囲にある請求項3記載のインクジェット記録用インク。

【請求項7】 遊離のまたは塩構造のカルボキシル基を有する重合体の添加量が0.5～1.5重量%であることを特徴とする請求項1記載のインクジェット記録用インク。

【請求項8】 色材が、水溶性アニオン染料であることを特徴とする請求項1記載のインクジェット記録用インク。

【請求項9】 水溶性アニオン染料が、官能基として遊離のまたは塩構造のカルボキシル基を含むことを特徴とする請求項8記載のインクジェット記録用インク。

【請求項10】 上記式(A)で示される化合物の添加量が2～10重量%であることを特徴とする請求項1記

載のインクジェット記録用インク。

【請求項11】 普通紙上における乾燥時間が、5s以下であることを特徴とする請求項1記載のインクジェット記録用インク。

【請求項12】 インクのpHが8～10であることを特徴とする請求項1記載のインクジェット記録用インク。

【請求項13】 常温において固体であり、100～350℃の温度範囲において、重量で50%以上気化する水溶性有機化合物が、尿素およびその誘導体から選択されたものである請求項1記載のインクジェット記録用インク。

【請求項14】 インクの粘度が、1.5～5mPasの範囲にあることを特徴とする請求項1記載のインクジェット記録用インク。

【請求項15】 インクの表面張力が、25～38mN/mの範囲にあることを特徴とする請求項1記載のインクジェット記録用インク。

【請求項16】 水、色材、水溶性有機溶剤を含有するインクの液滴を記録信号に応じてオリフィスから吐出させて記録を行なうインクジェット記録方法において、該インクとして、平均分子量1000～20000の遊離のまたは塩構造のカルボキシル基を有する重合体を0.1～3重量%、常温において固体であり、100～350℃の温度範囲において、重量で50%以上気化する水溶性有機化合物を1～20重量%および式：



(式中、R：C₁～C₈ アルキル、アルケニル、アルキニル、フェニル、アルキルフェニル、アルケニルフェニル、およびシクロアルキル基から選ばれる官能基、X：オキシエチレンまたはオキシプロピレン基、n：1～4)で示される化合物を1～20重量%含有し、インクの表面張力が20～40mN/m、pHが7.5以上であるインクジェット記録用インクを用いることを特徴とするインクジェット記録方法。

【請求項17】 液滴1ドロッパ当たりのインク吐出量が1～70ngであることを特徴とする請求項16記載のインクジェット記録方法。

【請求項18】 加熱方式を用いてインクを吐出させることを特徴とする請求項16記載のインクジェット記録方法。

【請求項19】 インクの吐出時に、複数のバース印加を行って液滴を形成させることを特徴とする請求項18記載のインクジェット記録方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明はインクジェット方式の記録装置（プリンタ、複写機、ファクシミリ、ワードプロセッサ）に用いられる、新規なインクジェットインクおよびインクジェット記録方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】ノズル、スリットあるいは多孔質フィルム等から、液体あるいは溶融固体インクを吐出して、紙、布、フィルム等に記録を行う、いわゆるインクジェット方式の記録装置は、小型で安価、静寂性等の利点を有することから精力的に検討が行われ、最近では、レポート用紙、コピー用紙等の、いわゆる普通紙上に良好な印字品質が得られる黒色の単色プリンタだけでなく、フルカラー記録が可能なカラープリンタも数多く市販されており、記録装置の分野で大きな位置を占めるようになっている。

【0003】インクジェット記録装置で用いられるインクは、主に溶媒、色材、添加剤から構成される。インクジェット記録用インクに関しては、(1)紙上にじみ、かぶりのない高解像度、高濃度で均一な画像が得られること、(2)ノズル先端でのインク乾燥による目詰まりが発生せず、常に吐出応答性、吐出安定性が良好であること、(3)紙上においてインクの乾燥性が良いこと、(4)画像の堅牢性が良いこと、(5)長期保存安定性が良いこと、などの要求特性がある。

【0004】特に上記(1)および(3)に関しては、以前より様々な手段が講じられてきている。例えば、特開昭63-132083号公報には、ポリエチレングリコール、脂肪酸とその塩等の分子量300以上で10%溶液と30%溶液の粘度比が1:3以上である固体物質を用いることにより、インクを増粘させてにじみを抑制する方法が開示されている。また米国特許第5133803号明細書には、アルギン酸、カルボキシメチルセルロース、カラギーナン等の分子量10000以上の高分子量コロイド物質によるブリード抑制法が開示されている。また特開平6-136306号公報には、分子量3000~50000の高分子物質を用いてインクの表面張力及び粘度を特定の範囲の値に設定することにより、定着性とブリード抑制の両立を達成する方法が開示されている。しかしながら、これら開示されているインクは、画像ムラが生じたり、乾燥性が遅かったり、目詰まりしやすかったり、或いは熱エネルギーを作用させてインクを吐出させる記録法の場合、吐出量の低下を招くという問題がある。特に高解像度小ドット印字インクジェット記録の場合にその弊害が大きい。

【0005】また特昭60-34992号公報、特開昭62-11781号公報、特昭62-13388号公報、特開平1-230685号公報、特開平3-41171号公報には、界面活性剤、多価アルコール誘導体の添加により、紙上におけるインクの乾燥性を向上させる方法が記載されている。しかしながら、これら公報に開示されているインクは、画像のにじみを生じやすく、紙中に浸透しやすいため画像濃度の低下を引き起こしやすいという問題を有している。以上のように、普通紙上で良好な印字品質、高発色の画像が得られ、紙上に

おけるインクの乾燥性が速く、かつ吐出信頼性が高いインクは未だ見出されていない。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】以上で述べたように、従来から画像のにじみ改善策が種々提案されているが、いずれの方法においても、にじみを生じやすい被記録材に対しては十分に要求を満足できるレベルには達していない。さらに、上記したようにインクの乾燥性を向上させる方法にはにじみを生じやすい。したがって、本発明は、にじみ及び画像ムラがなく、十分な画像濃度が得られ、しかも紙上での乾燥性が速く、かつ吐出に関する信頼性が良好でインクジェット記録用インクの要求特性を全て満たすインクおよび記録方法を提案することを目的とするものである。

【0007】

【課題を解決するための手段】本発明者等は、鋭意検討の結果、水、水溶性有機溶剤、色材を必須成分とするインクジェット記録用インクにおいて、下記式(A)で示される化合物、遊離のまたは塩構造のカルボキシル基を有する重合体、および常温において固体であり温度範囲100℃~350℃において重量で50%以上気化する水溶性有機化合物を特定量の範囲でインク中に含有させ、特定の表面張力およびpH値を設定することにより、にじみがなく、高濃度でかつ均一な画像が得られ、紙上での乾燥性が速く、かつ吐出信頼性が良好であることを見出し、本発明を完成するに至った。

【0008】すなわち、本発明のインクジェット記録用インクは、水、色材、水溶性有機溶剤を必須成分とするものであって、平均分子量1000~20000の遊離のまたは塩構造のカルボキシル基を有する重合体を0.1~3重量%、常温において固体であり、100~350℃の温度範囲において、重量で50%以上気化する水溶性有機化合物を1~20重量%以下で：



(式中、R: C₄~C₈ アルキル、アルケニル、アルキニル、フェニル、アルキルフェニル、アルケニルフェニル、およびシクロアルキル基から選ばれる官能基、X: オキシエチレンまたはオキシプロピレン基、n: 1~4)で示される化合物を1~20重量%含有し、インクの表面張力が20~40 mN/m、pHが7.5以上であることを特徴とする。また、本発明のインクジェット記録方法は、水、色材、水溶性有機溶剤を含有するインク液滴を記録信号に応じてオリフィスから吐出させて記録を行なうものであって、インクとして、上記のインクジェット記録用インクを用いることを特徴とする。

【0009】

【発明の実施の形態】以下、本発明の実施の形態について詳細に説明する。インクジェット記録用インクは、水、色材、水溶性有機溶剤を必須成分として含有するが、本発明においては、さらに(1)平均分子量100

0～20000の遊離のまたは塩構造のカルボキシル基を有する重合体を0.1～3重量%、(2)常温において固体であり、100～350℃の温度範囲において、重量で50%以上気化する水溶性有機化合物を1～20重量%、および(3)上記式(A)で示される化合物を1～20重量%含有することが必要である。これら3つの成分(1)～(3)を組み合わせてインクに添加することにより、にじみ及び画像ムラがなく、十分な画像濃度が得られるインクジェット記録用インクが得られる。

【0010】まず上記、成分(1)について説明する。本発明において、遊離のまたは塩構造のカルボキシル基を有する重合体として、疎水性 α 、 β -不飽和エチレン性モノマーと遊離のまたは塩構造のカルボキシル基を有する親水性モノマーとの共重合体を用いた場合、特ににじみがない画像が得られるので好ましい。

【0011】疎水性 α 、 β -不飽和エチレン性モノマーと遊離のまたは塩構造のカルボキシル基を有する親水性モノマーとの共重合体としては、脂肪族オレフィン、芳香族オレフィン、不飽和カルボン酸エステル、不飽和スルホン酸エステル、不飽和リン酸エステル、不飽和カルボキシアミド、不飽和ケトン、不飽和ニトリル、ハロゲン化オレフィン等の α 、 β 不飽和エチレン化合物と、アクリル酸、メタクリル酸、クロトン酸、ビニル酢酸、ペンテン酸、メチルペンテン酸等のモノカルボン酸、あるいはマレイン酸、メチルマレイン酸、イタコン酸等のジカルボン酸、1-ブロペン-1,2,3-トリカルボン酸等のトリカルボン酸、及びそれらの塩とのランダムコポリマー、ブロックコポリマー、グラフトコポリマー、交互共重合体があげられる。塩構造のカルボキシル基を含むポリマーの場合、カルボキシル基の対イオンとしては、アルカリ金属、 NH_4^+ 、有機アンモニウム、ホスホニウム、スルホニウム、オキシニウム、スチボニウム、スタンニウム、ヨードニウム等のオニウム化合物があげられるが、溶解安定性および安全性を考慮すると、アルカリ金属または NH_4^+ であるのが好ましい。

【0012】上記の重合体の中でも、疎水性部分はスチレン、アクリル酸エステル、メタクリル酸エステルから選ばれ、遊離のまたは塩構造のカルボキシル基を含む親水性部分はアクリル酸、メタクリル酸、マレイン酸から選ばれた組合せからなる共重合体が、画質改善の点で優れているので好ましい。

【0013】また、疎水性部分を構成する疎水性 α 、 β -不飽和エチレン性モノマーと、親水性部分を構成する遊離のまたは塩構造のカルボキシル基を有する親水性モノマーとの比率は、4:1～1:4の範囲にあるのが特に好ましい。なお、ここでの比率とは、モル比率を意味する。疎水性部分の比率が上記の範囲よりも高すぎると、インクに対する溶解安定性に問題が生じ、また親水性部分の比率が上記の範囲よりも高すぎると、目的とする効果が得られ難くなる。

【0014】また上記重合体は、遊離のまたは塩構造のカルボキシル基を含む親水性部分以外に、他の親水性モノマー単位を含んでも構わない。他の親水性モノマー単位の例として、アクリル酸もしくはメタクリル酸等のカルボン酸類にオキシエチレンおよび/またはオキシプロピレンを付加した化合物、スチレンスルホン酸及びその塩、ナフタレンスルホン酸及びその塩、これらのスルホン酸類にオキシエチレンおよび/またはオキシプロピレンを付加した化合物等があげられる。

【0015】本発明において、上記の重合体の平均分子量は、1000～20000の範囲であることが必要であり、好ましくは1500～10000の範囲である。ここでの平均分子量とは、重量平均分子量を意味する。平均分子量が20000を超えると、にじみを抑制する効果はあまり変わらないものの、目詰まり性が急激に悪化する。また、平均分子量が1000未満の場合には、増粘にくくなり、にじみを抑制する効果が弱くなる。

【0016】次に、成分(2)について説明すると、常温において固体であり、100～350℃の温度範囲において、重量で50%以上気化する水溶性有機化合物としては、主に分子量200未満の有機酸エステル、有機酸アミド、有機酸アンモニウム塩、チオエステル、チオアミド、炭酸エステル、炭酸アミド、リン酸エステル、リン酸アミド、アミノ酸、ペプチン等があげられる。ここで常温とは、25℃近傍をさす。また「100～350℃の温度範囲において重量で50%以上気化する」とは、熱重量分析において、20℃/minの速度で昇温し、100℃～350℃の温度範囲における重量減少率が50%以上であることを意味する。本発明においては、これらの化合物の気化する割合が50重量%以上であることが必要である。これらの化合物の気化する割合が高くなるほど画質改善効果が高くなり、またインクに熱エネルギーを作用させてインクを吐出させるシステムを用いた場合におけるヒーター上の付着物を低減させる効果が高くなるため、65%以上気化するものが好ましく使用される。この点に加えて更に安全性を考慮した場合、特に尿素およびその誘導体が高ましい。尿素誘導体としては、N-メチル尿素、N,N'-ジメチル尿素、N,N'-ジエチル尿素、エチレン尿素等の化合物があげられる。

【0017】さらに成分(3)は、下記式：



(式中、R: $\text{C}_4 - \text{C}_8$ アルキル、アルケニル、アルキニル、フェニル、アルキルフェニル、アルケニルフェニル、およびシクロアルキル基から選ばれる官能基、X: オキシエチレンまたはオキシプロピレン基、n: 1～4)で示される化合物である。上記式(A)で示される化合物としては、エチレングリコールモノブチルエーテル、ジエチレングリコールモノブチルエーテル、プロピ

レングリコールモノブチルエーテル、ジエチレングリコールモノヘキシルエーテル、ジプロピレングリコールモノブチルエーテル、トリエチレングリコールモノブチルエーテル、トリエチレングリコールモノヘキシルエーテル、ジエチレングリコールモノシクロヘキシルエーテル、トリエチレングリコールモノフェニルエーテル、ジオキシプロピレンオキシエチレンモノベンチルエーテルなどがあげられる。

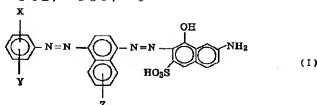
【0018】本発明において、成分(1)の、遊離のまたは塩構造のカルボキシル基を有する重合体は、0.1～3重量%の範囲で含有させることが必要であり、好ましくは、0.5～1.5重量%の範囲で添加される。上記重合体の含有量が3重量%を超えると、ノズルの目詰まり性が悪化し、一方、0.1重量%未満では添加効果が得られない。成分(2)の、常温において固体であり温度範囲100～350℃において重量で50%以上気化する水溶性有機化合物は、1～20重量%の範囲で含有させることが必要であり、好ましくは2～10重量%の範囲で添加される。この化合物の含有量が20重量%を超えると、インク粘度が高くなりすぎ、安定に吐出できなくなり、一方、1重量%よりも少なくなると、添加効果が得られない。また成分(3)の、上記式(A)で示される化合物は、1～20重量%の範囲で含有させることが必要であり、好ましくは2～10重量%の範囲で添加される。この化合物の含有量が20重量%を超えると、逆にじみが悪化すると同時に吐出が不安定になる。一方、1重量%よりも少なくなると、添加効果が得られない。

【0019】上記成分(1)～(3)を含有させる本発明のインクジェット記録用インクは、水、色材、水溶性有機溶剤を必須成分とするものであって、色材としては、各種染料、顔料、油溶性染料や顔料で着色したオイルエマルジョン、着色ポリマーまたはワックス等を用いることができるが、この中でも水溶性染料を用いるのが好ましい。より好ましい水溶性染料は、アニオン染料である。例えば、C. I. ダイレクトブラック-2、-4、-9、-11、-17、-19、-22、-32、-80、-151、-154、-168、-171および-194、C. I. ダイレクトブルー-1、-2、-6、-8、-22、-34、-70、-71、-76、-78、-86、-112、-142、-165、-1

99、-200、-201、-202、-203、-207、-218、-236および-287、C. I. ダイレクトレッド-1、-2、-4、-8、-9、-11、-13、-15、-20、-28、-31、-33、-37、-39、-51、-59、-62、-63、-73、-75、-80、-81、-83、-87、-90、-94、-95、-99、-101、-110、-189および-227、C. I. ダイレクトイエロー-1、-2、-4、-8、-11、-12、-26、-27、-28、-33、-34、-41、-44、-48、-58、-86、-87、-88、-135、-142および-144、C. I. フードブラック-1および-2、C. I. アシッドブラック-1、-2、-7、-16、-24、-26、-28、-31、-48、-52、-63、-107、-112、-118、-119、-121、-156、-172、-194および-208、C. I. アシッドブルー-1、-7、-9、-15、-22、-23、-27、-29、-40、-43、-55、-59、-62、-78、-80、-81、-83、-90、-102、-104、-111、-185、-249および-254、C. I. アシッドレッド-1、-4、-8、-13、-14、-15、-18、-21、-26、-35、-37、-52、-110、-144、-180、-249および-257、C. I. アシッドイエロー-1、-3、-4、-7、-11、-12、-13、-14、-18、-19、-23、-25、-34、-38、-41、-42、-44、-53、-55、-61、-71、-76、-78、-79および-122等があげられる。水溶性アニオン染料の中で特に官能基として、遊離のまたは塩構造のカルボキシル基を含む染料を用いた場合、ポリマーに含まれる遊離のまたは塩構造のカルボキシル基との相互作用によるために、より画像ムラの改善がなされる。そのなかでもカルボン酸塩の対イオンがアルカリ金属およびNH₄⁺から選ばれる染料を用いた場合がより好ましい。

【0020】特に画像ムラの改善に好ましい染料として、下記一般式(I)～(V)で示される構造の染料があげられる。

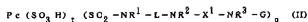
【化1】



(式中、Xは、HまたはCOOHを示し、Yは、HまたはCOOHを示し、Zは、H、COOH、又はSO₃Hを示す。)

【0021】

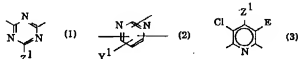
【化2】



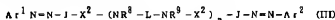
〔式中、Pcは、金属を含むフタロシアニン核を示し、 R^1 、 R^2 および R^3 は、それぞれ独立に水素原子、アルキル基、置換アルキル基、アルケニル基、置換アルケニル基、アラルキル基または置換アラルキル基を示し、Lは2価の有機結合基を示し、 X^1 はカルボニル基、または下記の式(1)～(3)で表される基を示す。

【0022】

〔化3〕

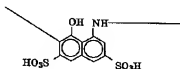


〔式中、Eは、ClまたはCNを示し、 Z^1 は、 NR^4 、 R^5 、 SR^6 または OR^6 を示し、 Y^1 は、H、Cl、

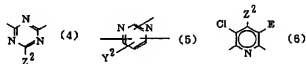


〔式中、Jは下記の基を示し、

〔化5〕



Ar^1 および Ar^2 は、それぞれ独立にアリール基または置換アリール基を示し、 Ar^1 および Ar^2 の少なく



〔式中、Eは、ClまたはCNを示し、 Z^2 は、 NR^{10} 、 R^{11} 、 SR^{12} または OR^{12} を示し、 Y^2 は、水素原子、Cl、 SR^{13} 、 OR^{13} または基 Z^2 を示し、(ただし、 R^{10} 、 R^{11} 、 R^{12} および R^{13} は、それぞれ独立に、水素原子、アルキル基、置換アルキル基、アルケニル基、置換アルケニル基、アラルキル基または置換アラルキル基を表わすか、または、 R^{10} と R^{11} が結合されたN原子とともに5または6員環を形成する基を表わす。)]

上記一般式(III)の染料の場合は、 SO_3H 基と同数以上の-COSH基および-COOH基から選択された基を有する。

【0024】

〔化7〕

SR^7 、 OR^7 または基 Z^1 を示し、(ただし、 R^4 、 R^5 、 R^6 および R^7 は、それぞれ独立に、水素原子、アルキル基、置換アルキル基、アリール基、置換アリール基、アラルキル基、置換アラルキル基を表わすか、または、 R^4 と R^5 が結合されたN原子とともに5または6員環を形成する基を表わす。)]、Gは-COSH基および-COOH基から選択された1または2個の基により置換された無色の有機基を示し、tは少なくとも1であり、(t+q)は、3～4である。]

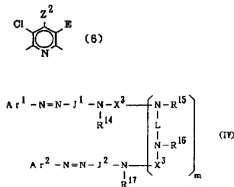
上記一般式(II)の染料の場合は、少なくとも1個の SO_3H 基と、それと同数の-COSH基および-COOH基から選択された基を有する。

【0023】

〔化4〕

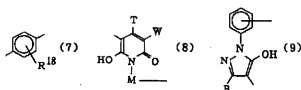
とも一つは、-COSH基および-COOH基から選択された置換基を少なくとも1つ有する。 R^8 および R^9 は、それぞれ独立に、水素原子、アルキル基、置換アルキル基、アルケニル基または置換アルケニル基を示し、Lは2価の有機結合基を示し、nは0または1であり、 X^2 はカルボニル基又は下記の式(4)～(6)で表される基を示す。

〔化6〕



〔式中、 Ar^1 および Ar^2 は、それぞれ独立にアリール基または置換アリール基を示し、 Ar^1 および Ar^2 の少なくとも一つは、-COSH基および-COOH基から選択された置換基を少なくとも1つ有し、 J^1 および J^2 は、それぞれ独立に下記式(7)～(9)で表される基を示す。

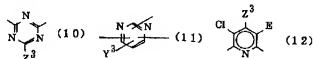
〔化8〕



〔式中、 R^{18} は、水素原子、アルキル基、置換アルキル基、アルコキシハロゲン、CN、ウレイド基およびNH COR¹⁹（ただし、 R^{19} は、水素原子、アルキル基、置換アルキル基、アリール基、置換アリール基、アラルキル基または置換アラルキル基を示す。）から選択される基を示し、Tはアルキル基を示し、Wは水素原子、C、N、-CONR²⁰R²¹（ただし、 R^{20} および R^{21} は、それぞれ独立に、水素原子、アルキル基または置換アルキル基を示す。）、ビリジニウム基および-COOHから

選択される基を表わし、Mは単素数2～8のアルキレン鎖を示し、Bは水素原子、アルキル基または-COOHを示す。〕、 R^{14} 、 R^{15} 、 R^{16} および R^{17} は、それぞれ独立に、水素原子、アルキル基または置換アルキル基を示し、Lは2価の有機結合基を示し、mは、0または1であり、 X^3 は、独立にカルボニル基または下記式（10）～（12）で表される基を示す。

〔化9〕

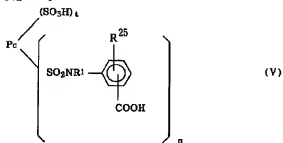


〔式中、 Z^3 は、OR²²、SR²²、NR²³R²⁴を示し（ただし、 R^{22} 、 R^{23} および R^{24} は、それぞれ独立に、水素原子、アルキル基、置換アルキル基、アルケニル基、置換アルケニル基、アリール基、置換アリール基、アラルキル基、置換アラルキル基を表わすか、または、 R^{23} と R^{24} が結合されたN原子とともに5または6員環を形成する基を示す。）、 Y^3 は、水素原子、ClまたはCN、を示し、Eは、Cl、CNを示す。〕

上記一般式（IV）の染料がSO₃H基を有しない場合は、-COSH基および-COOH基から選択された少なくとも2つの置換基を有し、上記一般式（IV）の染料がSO₃H基を有する場合は、SO₃H基と同数以上の-COSH基および-COOH基から選択された基を有する。

【0025】

〔化10〕

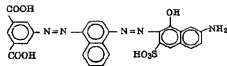


（Pcは、金属を含むフタロシアニン核を示し、 R^1 は、水素原子、アルキル基、置換アルキル基、アルケニル基、置換アルケニル基、アラルキル基または置換アラルキル基を示し、 R^{25} は、水素原子、アルキル基、アルコキシ基、ハロゲン基、アミノ基または置換アミノ基を示し、tは1以上の数であって、（t+q）は3～4である。）

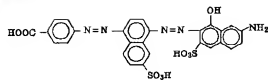
【0026】これらの染料の具体例を以下に列記する。

〔化11〕

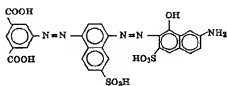
化合物(1)



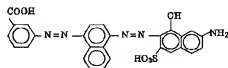
化合物(4)



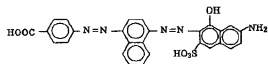
化合物(2)



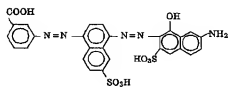
化合物(5)



化合物(3)



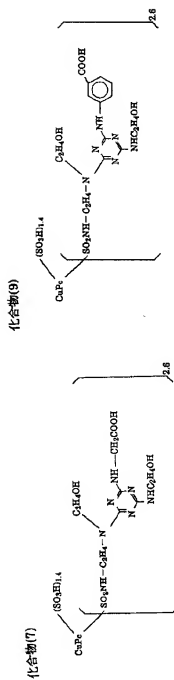
化合物(6)



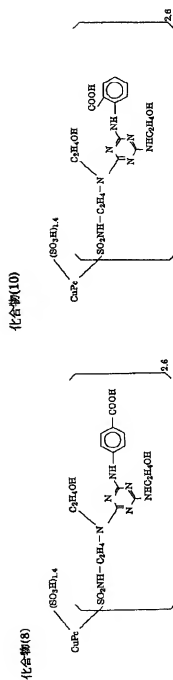
【0027】

【化12】

【0028】



(9)



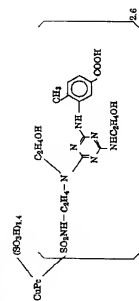
特開平10-17803

【化13】

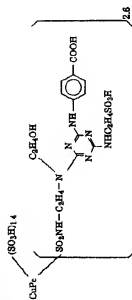
化合物(9)

化合物(10)

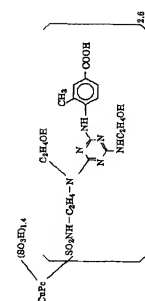
化合物(17)



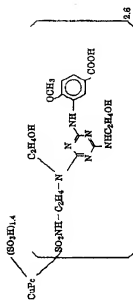
化合物(16)



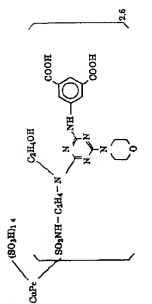
化合物(18)



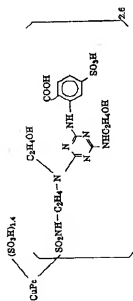
化合物(16)



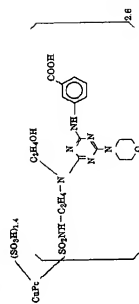
化合物(21)



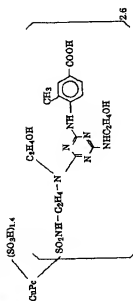
化合物(19)



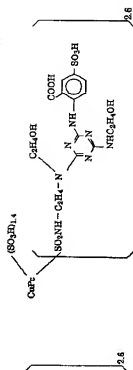
化合物(22)



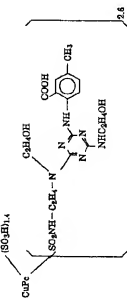
化合物(20)



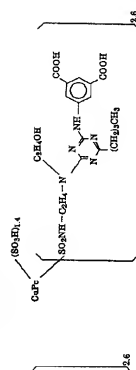
化合物(25)



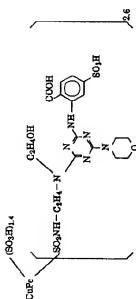
化合物(23)



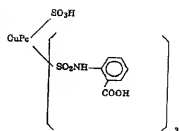
化合物(26)



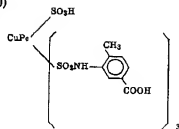
化合物(24)



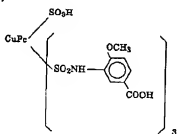
化合物(27)



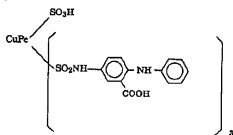
化合物(30)



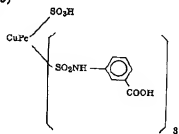
化合物(28)



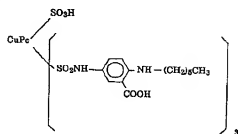
化合物(31)



化合物(29)



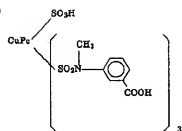
化合物(32)



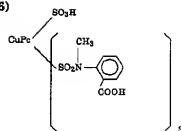
【0033】

【化18】

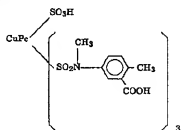
化合物(33)



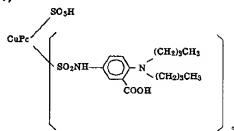
化合物(36)



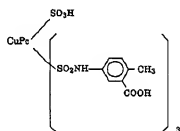
化合物(34)



化合物(37)



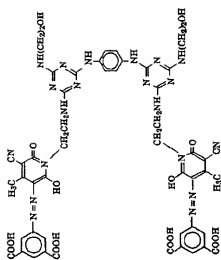
化合物(35)



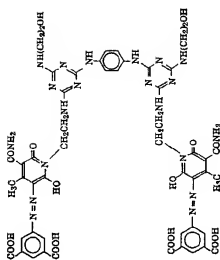
【0034】

【化19】

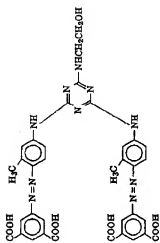
化合物(40)



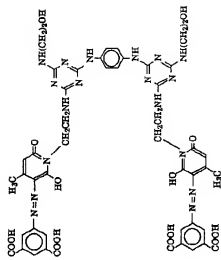
化合物(41)



化合物(38)

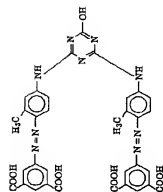


化合物(39)

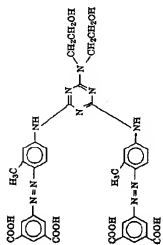


【化20】

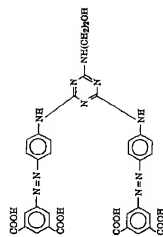
化合物(44)



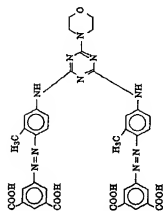
化合物(42)



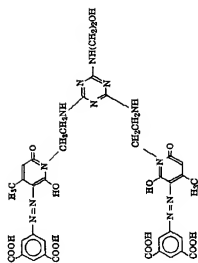
化合物(45)



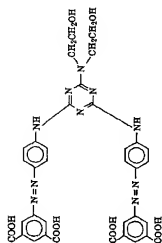
化合物(43)



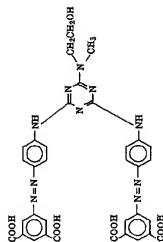
化合物(48)



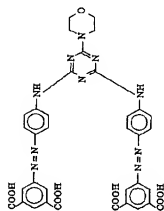
化合物(46)



化合物(49)



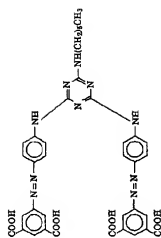
化合物(47)



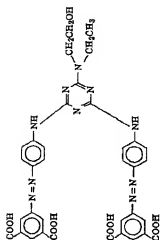
【0037】

【化22】

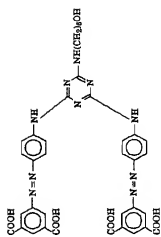
化合物(52)



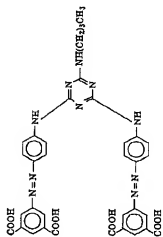
化合物(50)



化合物(53)



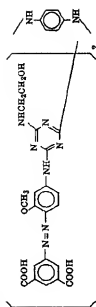
化合物(51)



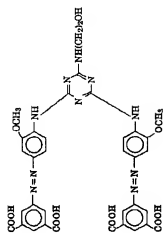
【0038】

【化23】

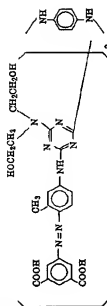
化合物(56)



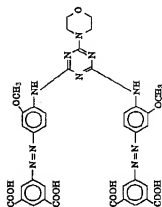
化合物(54)



化合物(57)

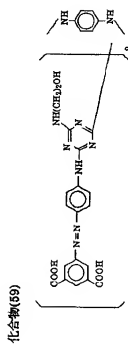
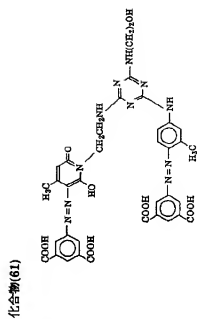
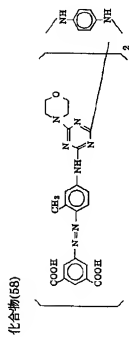
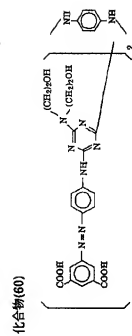


化合物(55)

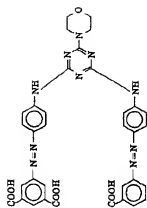


【化24】

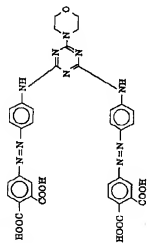
【0039】



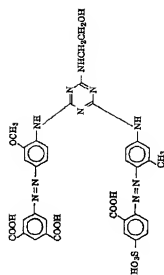
化合物(64)



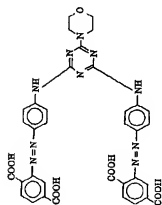
化合物(62)



化合物(65)



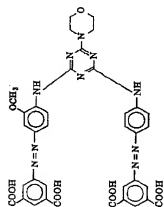
化合物(63)



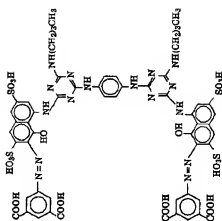
【化26】

【0041】

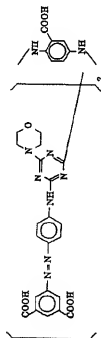
化合物(66)



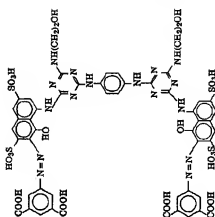
化合物(68)



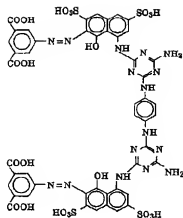
化合物(67)



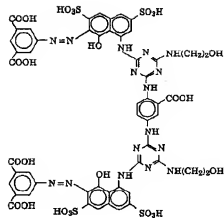
化合物(69)



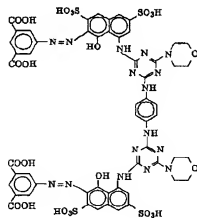
化合物(70)



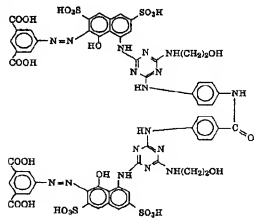
化合物(72)



化合物(71)



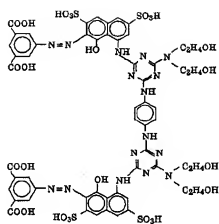
化合物(73)



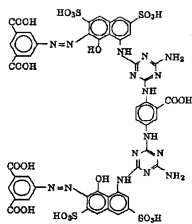
【0043】

【化28】

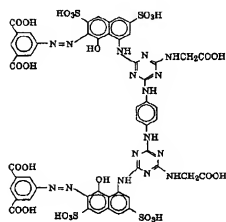
化合物(74)



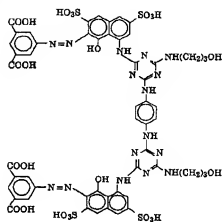
化合物(75)



化合物(76)



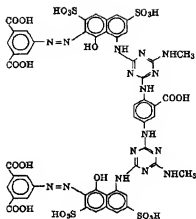
化合物(77)



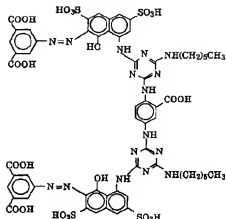
【0044】

【化29】

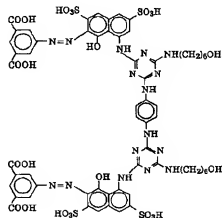
化合物(78)



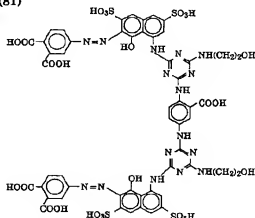
化合物(80)



化合物(79)



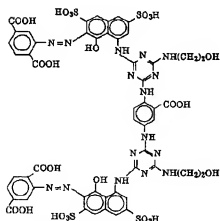
化合物(81)



【0045】

【化30】

化合物(82)



【0046】これら染料の含有量は、全インク量に対して好ましくは0.1~20重量%の範囲、より好ましくは1~10重量%、さらに望ましくは1~5重量%の範囲に設定される。染料の含有量が多くなると、ノズル先端で水が蒸発した時の目詰まり性が悪化し、また逆に含有量が少なければ当然ながら十分な濃度が得られないの

で、上記の範囲が好ましい。これら染料は、単独でも使用することができるが、2種以上を混合してもよく、シアン、マゼンタ、イエロー、ブラックの4原色の外に、赤、青、緑などのカスタムカラーに調色して用いてもよい。

【0047】本発明において色材としては、顔料を用いることも可能である。例えば、カーボンブラック、フタロシアニンブルー、パーマネントレッド、プリアントファストスカーレット、キナクリドンレッド、ジスアゾイエロー、レーキレッド、ナフトールイエロー、ピーコックブルーレーキ、ファストイエロー、レーキカーミン顔料などの他、マグネタイト、フェライト等の磁性体やチタンブラック、無色の体質顔料、白色顔料、金、銀等のメタル光沢の顔料、シリカ等を用い、それらを分散剤を用いて顔料分散インクとすることができる。具体的には例えば、Raven 5250、Raven 3500、Raven 5750、Regal 330R、Mogul L、Monarch 1000、Color Black FW2、Printex V、三菱NO. 25、C. I. ピグメントブラック-26、-28および-36、C. I. ピグメントブルー-1、-2、-3、-15、-15:1、-15:3、-15:34、

-16, -22, -27, -28, -36および-60, C. I. ビグメントレッド-3, -5, -7, -12, -48, -48:1, -49, -53, -57, -58, -64, -81, -104, -108, -112, -122, -123, -146, -168, -170, -184, -202および-257, C. I. ビグメントイエロー-1, -2, -3, -12, -13, -14, -16, -17, -34, -35, -37, -55, -74, -83, -93, -95, -97, -98, -114, -128, -129, -151, -154, -157, -167および-193等があげられる。これら顔料に対して、アルコール処理、酸・塩基処理、カップリング剤処理、ポリマー処理、界面活性剤処理、プラズマ処理等の表面処理は必要に応じて行ってもよい。さらに色材として、上記の顔料と前記染料とを混合して用いても構わない。

【0048】本発明のインクジェット記録用インクにおいて、水溶性有機溶剤は、水の蒸発を防止する役割を果たすものとして用いられるが、具体的には、例えば、エチレングリコール、ジエチレングリコール、プロピレングリコール、ポリエチレングリコール、トリエチレングリコール、グリセリン、トリメチロールアポパン、1, 2, 6-ヘキサントリオール、1, 5-ペンタンジオール、ジプロピレングリコール等の多価アルコール類、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテル等の低級グリコールエーテル類、チオジエタノール、2-メルカプトエタノール、チオグリセロール、スルホラン、ジメチルスルホキシドなどの硫黄溶媒類、2-ピロリドン、N-メチル-2-ピロリドン、シクロヘキシルピロリドン、トリエタノールアミン、ジエタノールアミン等の含窒素溶媒があげられる。これらは単独で用いても2種類以上混合してもよいが、これら水溶性有機溶剤の含有量が多くなると、インク粘度が上昇し、吐出安定性、吐出応答性が低下するため、好ましくは、インクの約1〜60重量%、より好ましくは約5〜40重量%に設定される。

【0049】本発明のインクジェット記録用インクには、界面活性剤を添加することも可能である。界面活性剤の種類としては、非イオン性、陰イオン性界面活性剤が好ましい。例えば、非イオン界面活性剤としては、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンアルキルエーテル、ポリオキシエチレン脂肪酸エステル、ソルビタン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンソルビタン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレングリセリン脂肪酸エステル、ポリグリセリン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンソルビトール脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンソ

リオキシプロピレンエーテル、ポリオキシエチレン脂肪酸アミド、ポリオキシエチレンポリオキシプロピレンブロックポリマー、テトラメチルデシジオール、テトラメチルデシジオールエチレンオキサイド付加物などがあげられる。またアニオン界面活性剤としては、アルキルベンゼンスルホン酸塩、アルキルフェニルスルホン酸塩、アルキルナフタレンスルホン酸塩、高級脂肪酸塩、高級脂肪酸エステル、硫酸エステル塩、高級脂肪酸エステルのスルホン酸塩、高級アルコールエーテルの硫酸エステル塩およびスルホン酸塩、高級アルキルスルホコハク酸塩、ナフタレンスルホン酸塩のホルマリン縮合物、ポリスチレンスルホン酸塩、ポリアクリル酸塩、ポリオキシエチレンアルキルエーテルリン酸塩、アルキルエーテルカルボン酸塩、アルキル硫酸塩、アクリル酸-アクリル酸エステル共重合体等があげられる。

【0050】その他ポリシロキサンポリオキシエチレン付加物等のシリコン系界面活性剤やパーフルオロアルキルカルボン酸塩、パーフルオロアルキルスルホン酸塩、オキシエチレンパーフルオロアルキルエーテル等のフッ素系界面活性剤、スピクリスボール酸やラムノリビド、リゾレチン等のバイオサーファクタント等も使用することができる。

【0051】本発明における界面活性剤は、通常のインクジェットインクに添加したときと同様、染料や顔料の溶解、分散状態を更に安定化させるほか、インクの紙中への浸透を高め乾燥を早める働きをする。同時にまたインクジェットヘッドのワイパークリーニング性向上に寄与する。これら界面活性剤は単独であるいは混合して使用してもよい。界面活性剤添加量は通常0.001〜5重量%の範囲で設定するのが好ましく、より好ましくは0.01〜3重量%の範囲である。含有量が0.001重量%以下の場合には、添加効果が現れず、5重量%よりも多くなると、過度の浸透により、にじみを生じようになる。前記界面活性剤の中でも、画像の均一性、乾燥性、インクの低起泡性、耐目詰まり性等を考慮した場合、非イオン界面活性剤が好ましい。

【0052】本発明のインクジェット記録用インクは、前記重合体を溶解させるために、そのpHが7.5以上であることが必要である。記録ヘッドやカートリッジ部材の浸食、特にカルボン酸もしくはカルボン酸塩を含む水溶性アニオン染料を用いた場合の溶解安定性を考慮した場合には、 $8 \leq \text{pH} \leq 10$ の範囲にあるのがより望ましい。pH調整剤としては、塩酸、硫酸、硝酸、酢酸、クエン酸、シュウ酸、マロン酸、ホウ酸、リン酸、亜リン酸、乳酸等の酸や、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化リチウム、アンモニウム等の塩基、およびリン酸塩、シュウ酸塩、アミン塩やグッドバッファー等の各種緩衝剤が用いられる。

【0053】その他、物性調整剤としてポリエチレンイミン、ポリアミン類、ポリビニルピロリドン、ポリエチ

レングリコール、セルロース誘導体等、包接化合物としてシクロデキストリン、ポリシクロデキストリン、大環状アミン類、クラウンエーテル類などを含有させてもよく、また必要に応じて防カビ剤、防錆剤、殺菌剤、酸化防止剤、キレート剤、デンドリマー等を含有させてもよい。

【0054】本発明のインクジェット記録用インクにおいては、インクの表面張力が、インク乾燥時間の短縮と吐出安定性保持のために、被記録材およびヘッドノズル部材に対する濡れ性を考慮して、20〜40mN/mの範囲にあることが必要であり、好ましくは25〜38mN/mの範囲に設定される。インクの表面張力が20mN/mよりも低くなると、ノズルからインクが溢れだしやすくなり、また、40mN/mよりも高くなると、乾燥時間が長くなる。

【0055】また、本発明のインクジェット記録用インクにおいて、インクの定常粘度は低すぎるとノズルからのこぼれ落ちを生じ、また高すぎると吐出力に対する抵抗が大きくなるため、1.5〜5.0mPasの範囲にあるのが好ましい。

【0056】また、本発明のインクジェット記録用インクは、特に普通紙上で乾燥時間が ≤ 5 sである場合には、上記成分(1)〜(3)の組み合わせを使用することによって得られる画質改善効果が特に大きくなる。ここの乾燥時間は印字後、印字画像に対して紙を重ね画像が転写されなくなるまでの時間を言う。

【0057】本発明の上記インクジェット記録用インクは、インク液滴を記録信号に応じてオリフィスから吐出させて記録を行なうインクジェット記録方法に使用されるが、その場合、インクは液滴1個(1ドロップ)当たりのインク吐出量が1ng〜70ngの範囲にある高解像小ドロップ印字インクジェット記録に適用するのが好ましい。その場合、吐出量が多い時と比較して、液滴の比表面積が大きくなるため、前記式(A)で示される化合物と前記重合体が、特に液滴表面近傍での相互作用が強くなる理由により、より画質改善効果が強く現れるものと推測される。特に1〜30ngの範囲で用いるのが好ましい。

【0058】さらに熱エネルギーを用いてインクを吐出させる記録方法を用いた場合、特に常温において固体であり温度範囲100℃〜350℃において重量で50%以上気化する水溶性有機化合物が吐出スピードを速めるなどの理由により、被記録剤に対して縦方向への浸透が早まると同時に、横方向への広がりが抑制され、さらに画質改善がされかつ乾燥時間が短縮される。また吐出力強化のために、目詰まり改善にも効果が見られる。

化合物(40) アンモニウム塩

尿素(気化重量70%)

スチレン-メタクリルCa塩コポリマー

(平均分子量7000、スチレン:メタクリル酸=1:1)

また複数のパルス印加により1個の液滴を形成して吐出させること、すなわち、メイン駆動信号の前にプレパルスと呼ばれる駆動信号を送って吐出させる方法により、吐出量が安定し一定の画質改善効果が得られると同時に、連続吐出の際の吐出安定性を高めるという効果が生じる。

【0059】以上のように水、水溶性有機溶剤、色材を必須成分とし、成分(1)の遊離または塩構造のカルボキシル基を有する平均分子量が1000〜20000の重合体を0.1〜3重量%、成分(2)の常温において固体であり温度範囲100℃〜350℃において重量で50%以上気化する水溶性有機化合物を1〜20重量%、成分(3)の上記式(A)で示される化合物を1〜20重量%含有し、表面張力20〜40mN/m、pH ≥ 7 、5である本発明のインクジェット記録用インクは、被記録材上で乾燥が速く、にじみがない、高濃度で均一な画像が得られ、かつ安定した吐出が可能である。

【0060】前記成分(1)〜(3)の3種を添加することによる改善メカニズムは、十分解明されていないが、重合体中の遊離または塩構造のカルボキシル基、および前記式(A)で示される化合物のオキシエチレンあるいはオキシアプロピレン基との相互作用のために、液滴表面での増粘効果がより強く働く一方、常温において固体であり温度範囲100〜350℃において、重量で50%以上気化する水溶性有機化合物が加わることで、より、被記録材に対しての濡れをより均一にすることができ、滲みを抑制するのみならず、画像ムラを低減するものと推測される。特に1ng〜70ngの小ドロップ印字の場合には、吐出量が少ないほどインクの体積に対する表面積の割合が大きくなるため、液滴表面での増粘効果が滲み防止に対してさらに顕著になり、熱エネルギーを用いてインクを吐出させるインクジェット記録方法を採用する場合には、常温において固体であり、温度範囲100〜350℃において、重量で50%以上気化する水溶性有機化合物のヒーター近傍での気体発生により、吐出力が強まり、乾燥時間の短縮とさらなる画質改善がなされるものと推測される。また特に遊離または塩構造のカルボキシル基を含む染料を併用した場合、ポリマー中に含まれる遊離のまたは塩構造のカルボキシル基との相互作用、および紙中においてカルボキシル基とセルロース水酸基との水素結合力により染料が定着し、にじみを抑えているのではないかと推測される。

【0061】

【実施例】以下、実施例および比較例をあげて、本発明をさらに詳細に説明する。

実施例1

2重量部

5重量部

1重量部

| | | |
|--|--|---------|
| | ブチルカルビトール | 5重量部 |
| | チオジエタノール | 15重量部 |
| | 純水 | 72重量部 |
| 上記の各成分を十分混合溶解し、0.45 μ mフィルタ ーで加圧ろ過し、インクを調製した。 | 【0062】実施例2 | |
| | 化合物(40)アンモニウム塩 | 2重量部 |
| | 尿素(気化重量70%) | 7重量部 |
| | オキシエチレンオレイルエーテル | 0.05重量部 |
| | スチレン-アクリル酸Li塩コポリマー (平均分子量5000、スチレン:アクリル酸=1:2) | 0.5重量部 |
| | ブチルカルビトール | 5重量部 |
| | グリセリン | 10重量部 |
| | 純水 | 80重量部 |
| 上記の各成分を十分混合溶解し、0.45 μ mフィルタ ーで加圧ろ過し、インクを調製した。 | 【0063】比較例1 | |
| | 化合物(40)アンモニウム塩 | 2重量部 |
| | グリセリン | 15重量部 |
| | 純水 | 83重量部 |
| 上記の各成分を十分混合溶解し、0.45 μ mフィルタ ーで加圧ろ過し、インクを調製した。 | 【0064】比較例2 | |
| | 化合物(40)アンモニウム塩 | 2重量部 |
| | 尿素(気化重量70%) | 7重量部 |
| | チオジエタノール | 15重量部 |
| | 純水 | 80重量部 |
| 上記の各成分を十分混合溶解し、0.45 μ mフィルタ ーで加圧ろ過し、インクを調製した。 | 【0065】比較例3 | |
| | 化合物(40)アンモニウム塩 | 2重量部 |
| | スチレン-アクリル酸アンモニウム塩コポリマー (平均分子量30000、スチレン:アクリル酸=1:3) | 1重量部 |
| | チオジエタノール | 15重量部 |
| | 純水 | 80重量部 |
| 上記の各成分を十分混合溶解し、0.45 μ mフィルタ ーで加圧ろ過し、インクを調製した。 | 【0066】比較例4 | |
| | 化合物(40)アンモニウム塩 | 2重量部 |
| | スチレン-アクリル酸Li塩コポリマー (平均分子量15000、スチレン:アクリル酸=1:2) | 1重量部 |
| | プロピレングリコールモノメチルエーテル | 15重量部 |
| | チオ尿素(気化重量75%) | 4重量部 |
| | 純水 | 80重量部 |
| 上記の各成分を十分混合溶解し、0.45 μ mフィルタ ーで加圧ろ過し、インクを調製した。 | 用いて測定した。 | |
| 【0067】(インク評価) | (4)インクドロップ量 | |
| (1)インク表面張力 | 23℃、55%RHの環境において、試作ヘッドを用 い、周波数6kHzで1/4tone(2035×12 8パルス)を3回吐出させ、インクをインク吸収体の小 片に受けて重さを測定し、液滴1ドロップ当たりの吐出 量(インクドロップ量)を計算により求めた。 | |
| (2)インク粘度 | 【0068】(5)画像品質テスト | |
| 23℃、55%RHの環境において、せん断速度140 0s ⁻¹ で測定した。 | 調製したインクについて、評価用に試作した解像度60 0dpiのサーマルインクジェットプリンタを用いて、 代表的な普通紙としてFX-1紙(富士ゼロックス社 | |
| (3)インクpH | | |
| 23℃、55%RHの環境において、ガラスpH電極を | | |

製)2種類(高サイズ、低サイズ)に対し、1dotライン、100%カバレッジのソリッド画像の印字テストを行った。評価項目として、ラインの滲み、太り、ソリッド画像の濃度、ソリッド画像の色ムラを調べ、評価は次の基準で行った。

a) ライン滲み

○：滲みなし、△：滲みわずかにあり、×：多くの部分でヒゲ状の滲みあり

b) ライン太り

○：70μm未満、△：70～100μm未満、×：100μm以上

c) ソリッド画像濃度

○：目標の濃度範囲にある、×：目標未達、

d) ソリッド色ムラ

○：ムラなし、△：わずかにムラあり、×：ムラが目立ち均一性に欠ける

【0069】(6) 耐目詰まり性テスト

調製したインクについて、評価用に試作した解像度600dpiのサーマルインクジェットプリンタを用いて、

吐出停止後キャップしない状態で23℃、55%RHの環境において放置し、吐出再開した時に画像乱れを生じるまでの放置時間を測定した。評価は次の基準で行った。

○：1min.以上、△：0.5min.～1min.未満、×：0.5min.未満

【0070】(7) 乾燥時間テスト

23℃、55%RHの環境において、評価用に試作した解像度600dpiのサーマルインクジェットプリンタを用いて、代表的な普通紙としてFXX-L紙(富士ゼロックス社製)を用いて、5mm×25mmのベタソリッド画像をプリントし、インクジェット用コート紙を重ね、上から100g重の荷重をかけ、コート紙側にインクが転写されなくなるまでの時間を測定した。評価は次の基準で行った。

○：5s未満、△：5～10s未満、×：10s以上

【0071】以上の結果を表1に示す。

【表1】

| | 実施例1 | 実施例2 | 比較例1 | 比較例2 | 比較例3 | 比較例4 |
|---------------|------|------|------|------|------|------|
| インク表面張力(mN/m) | 34 | 33 | 55 | 48 | 45 | 43 |
| インク粘度(mPa・s) | 2.4 | 2.0 | 1.4 | 1.6 | 1.8 | 2.3 |
| インクpH | 9.1 | 8.7 | 6.7 | 6.8 | 8.9 | 8.7 |
| インクドロップ量(ng) | 24 | 27 | 28 | 27 | 25 | 23 |
| 画像品質テスト a) | ○(○) | ○(○) | ×(△) | ×(△) | △(○) | ×(△) |
| 画像品質テスト b) | ○(○) | ○(○) | △(○) | ×(△) | △(○) | △(○) |
| 画像品質テスト c) | ○(○) | ○(○) | ○(○) | ○(○) | ○(○) | ×(△) |
| 画像品質テスト d) | ○(○) | ○(○) | △(×) | ×(×) | △(×) | △(×) |
| 耐目詰まり性テスト | ○ | ○ | △ | ○ | × | ○ |
| 乾燥時間テスト | ○ | ○ | × | × | × | × |

()内は高サイズ紙

【0072】実施例3

| | |
|-----------------------------|-------|
| 化合物(2) Na塩 | 3重量部 |
| ジエチレングリコール | 20重量部 |
| スチレン-メタクリル酸K塩コポリマー | 2重量部 |
| (平均分子量4200、スチレン：メタクリル酸=1：2) | |
| 尿素(気化重量70%) | 3重量部 |
| プロピレングリコールモノブチルエーテル | 7重量部 |
| 純水 | 65重量部 |

上記の各成分を十分混合溶解し、0.45μmフィルターで加圧ろ過し、インクを調製した。インクの粘度、表面張力およびpHは、それぞれ3.5mPa・s、33mN/m、8.6であり、液滴1ドロップ当たりのインク吐出量(以下、「ドロップ量」という)は19ngであ

った。画像品質テスト、耐目詰まり性テストおよび乾燥時間テストの結果は、いずれも前記評価基準の「○」であった。

【0073】実施例4

| | |
|----------------------------|--------|
| 化合物(28) Li塩 | 3重量部 |
| グリセリン | 15重量部 |
| ブチルカルビトール | 2重量部 |
| スチレン-マレイン酸Na塩コポリマー | 1.5重量部 |
| (平均分子量1900 スチレン：マレイン酸=3：1) | |

| | |
|--|------------|
| N-メチル尿素 (気化重量85%) | 5重量部 |
| BASF社製アルロニック6400 (オキシエチレン オキシプロピレンブロックポリマー) | 1.5重量部 |
| 純水 | 7.2重量部 |
| 上記の各成分を十分混合溶解し、0.45μmフィルターで加圧ろ過し、インクを調製した。インクの粘度、表面張力およびpHは、それぞれ2.8mPas、35mN/m、8.7であり、ドロップ量は23ngであった。画像品質テスト、耐目詰まり性テストおよび乾燥時間テストの結果は、いずれも前記評価基準の「○」であった。 | 【0074】実施例5 |
| BASF社製X-38ブラック染料 | 3重量部 |
| エチレングリコール | 10重量部 |
| スチレン-無水マレイン酸Li塩コポリマー (平均分子量3000、スチレン：マレイン酸=1：1) | 0.8重量部 |
| N,N'-ジメチル尿素 (気化重量99%) | 10重量部 |
| ヘキシルカルビトール | 3重量部 |
| 純水 | 7.3重量部 |
| 上記の各成分を十分混合溶解し、0.45μmフィルターで加圧ろ過し、インクを調製した。インクの粘度、表面張力およびpHは、それぞれ2.0mPas、31mN/m、7.9であり、ドロップ量は28ngであった。画像品質テスト、耐目詰まり性テストおよび乾燥時間テストの結果は、いずれも前記評価基準の「○」であった。 | 【0075】実施例6 |
| C.I.ダイレクトイエロー144 | 2重量部 |
| グリセリン | 10重量部 |
| トリエチレングリコールモノブチルエーテル | 10重量部 |
| ポリオキシエチレンオクチルフェニルエーテル | 0.02重量部 |
| スチレン-メタクリル酸アンモニウム塩コポリマー (平均分子量9500、スチレン：メタクリル酸=2：1) | 1.0重量部 |
| N-アセチル尿素 (気化重量75%) | 3重量部 |
| 純水 | 7.4重量部 |
| 上記の各成分を十分混合溶解し、0.45μmフィルターで加圧ろ過し、インクを調製した。インクの粘度、表面張力およびpHは、それぞれ2.9mPas、38mN/m、8.8であり、ドロップ量は27ngであった。画像品質テスト、耐目詰まり性テストおよび乾燥時間テストの結果は、いずれも前記評価基準の「○」であった。 | 【0076】実施例7 |
| 化合物(72)Na塩 | 2重量部 |
| スルホラン | 5重量部 |
| グリセリン | 10重量部 |
| スチレン-マレイン酸Na塩コポリマー (平均分子量1600、スチレン：マレイン酸=1：1) | 3.0重量部 |
| テトラエチレングリコールモノヘキシルエーテル | 5重量部 |
| 尿素 (気化重量70%) | 3重量部 |
| 純水 | 7.2重量部 |
| 上記の各成分を十分混合溶解し、0.45μmフィルターで加圧ろ過し、インクを調製した。インクの粘度は2.8mPas、表面張力は37mN/m、pHは8.8、ドロップ量は28ngであった。画像品質テスト、耐目詰まり性テストおよび乾燥時間テストの結果は、いずれも前記評価基準の「○」であった。 | 【0077】実施例8 |
| 染料 (ZENEKA社製、プロジェクト・ファスト・ブラック 2) | 3重量部 |
| 2-ピロリドン | 10重量部 |
| エチレン尿素 (気化重量98%) | 5重量部 |
| ジプロピレングリコールモノブチルエーテル | 5重量部 |
| スリーエム社製フロラドFC-104 (ノニオン系フッ素界面活性剤) | 0.01重量部 |

イソブチレン-マレイン酸Na塩コポリマー 1.0重量部
 (平均分子量7200、イソブチレン:マレイン酸=2:1)
 純水 75重量部

上記の各成分を十分混合溶解し、0.45μmフィルターで加圧ろ過し、インクを調製した。インクの粘度は2.0mPas、表面張力は28mN/m、pHは8.7、ドロップ量は27ngであった。また画像品質テスト

ト、耐目詰まり性テストの結果、および乾燥時間テストの結果は、いずれも前記評価基準の「○」であった。
 【0078】実施例9

化合物(75)アンモニウム塩 3重量部
 ジプロピレングリコール 15重量部
 ブルロニック3100(オキシエチレン
 オキシジプロピレンブロックコポリマー) 1.5重量部
 スチレン-マレイン酸トリエタノールアミン塩コポリマー 1.0重量部
 (平均分子量1800、スチレン:マレイン酸=2:1)
 N-メチル尿素(気化重量85%) 3重量部
 ジエチレングリコールモノベンチルエーテル 4重量部
 純水 72重量部

上記の各成分を十分混合溶解し、0.45μmフィルターで加圧ろ過し、インクを調製した。インクの粘度は2.5mPas、表面張力は34mN/m、pHは8.8、ドロップ量は26ngであった。画像品質テスト、

耐目詰まり性テストおよび乾燥時間テストの結果は、いずれも前記評価基準の「○」であった。
 【0079】実施例10

化合物(17)Li塩 3重量部
 1,5-ペンタンジオール 10重量部
 ジエチレングリコールモノヘキシルエーテル 5重量部
 オキシエチレンオレイルエーテル 0.1重量部
 尿素(気化重量70%) 2重量部
 メタクリル酸メチル-アクリル酸Na塩コポリマー 1.5重量部
 (平均分子量9500、メタクリル酸メチル:アクリル酸=1:2)
 純水 78重量部

上記の各成分を十分混合溶解し、0.45μmフィルターで加圧ろ過し、インクを調製した。インクの粘度は2.1mPas、表面張力は30mN/m、pHは8.6、ドロップ量は20ngであった。画像品質テスト、

乾燥時間テストおよび、耐目詰まり性テストの結果は、いずれも前記評価基準の「○」であった。
 【0080】実施例11

カーボンブラック 5重量部
 アクリル酸-メタクリル酸-メタクリル酸メチル共重合体 1重量部
 ジエチレングリコール 10重量部
 サーフイノール104(テトラメチルデシルジオール) 0.1重量部
 スチレン-マレイン酸Na塩コポリマー 2重量部
 (平均分子量1700 スチレン:マレイン酸=2:1)
 テトラエチレングリコールモノブチルエーテル 6重量部
 N,N'-ジメチル尿素(気化重量99%) 8重量部
 純水 68重量部

カーボンブラックとアクリル酸-メタクリル酸-メタクリル酸メチル共重合体及び純水によりカーボンブラック分散液を調整したのち、上記の他成分を十分混合し、1μmフィルターで加圧ろ過し、インクを調製した。インクの粘度は3.1mPas、表面張力は32mN/m、

pHは8.8、ドロップ量は30ngであった。画像品質テスト、耐目詰まり性テストおよび乾燥時間テストの結果は、いずれも前記評価基準の「○」であった。
 【0081】実施例12

BASF社製X-34ブラック染料 1重量部
 化合物(1)アンモニウム塩 3重量部
 チオジエタノール 10重量部
 ラウリルジメチルアンモニウムオキサライド 1.5重量部

N, N'-ジエチル尿素(気化重量9.9%) 4重量部
 ヘキシルカルビトール 5重量部
 スチレン-マレイン酸Li塩コポリマー 1.5重量部
 (平均分子量2200 スチレン:マレイン酸2:1)

純水 74重量部

上記の各成分を十分混合溶解し、0.45μmフィルターで加圧ろ過し、インクを調製した。インクの粘度は2.3mPas、表面張力は33mN/m、pHは8.6であった。ドロップ量を測定したところ25ngであ

った。画像品質テスト、耐目詰まり性テスト、乾燥時間テストの結果は、いずれも前記評価基準の「○」であった。

【0082】実施例13

化合物(4)Na塩 2重量部
 2-ピロリドン 5重量部
 ベタイン(気化重量9.5%) 7重量部
 メタクリル酸ブチルエステル-マレイン酸Li塩コポリマー(平均分子量4500、
 メタクリル酸ブチルエステル:マレイン酸=1:1)
 プロピレングリコールモノブチルエーテル 5重量部

純水 80重量部

上記の各成分を十分混合溶解し、0.45μmフィルターで加圧ろ過し、インクを調製した。インクの粘度は1.9mPas、表面張力は37mN/m、pHは9.4であった。ドロップ量を測定したところ28ngであ

った。画像品質テスト、耐目詰まり性テストおよび乾燥時間テストの結果は、いずれも前記評価基準の「○」であった。

【0083】実施例14

C.1.アジッドブルー9 4重量部
 エチレングリコール 10重量部
 ポリシロキサンポリオキシエチレン付加物 0.5重量部
 メタクリル酸-メタクリル酸メチルアンモニウム塩コポリマー(平均分子量5500、
 メタクリル酸:メタクリル酸メチル=2:1)
 ブチルカルビトール 3重量部

尿素(気化重量7.0%) 2重量部

純水 80重量部

上記の各成分を十分混合し、0.45μmフィルターで加圧ろ過し、インクを調製した。インクの粘度は1.7mPas、表面張力は29mN/m、pHは7.7、ドロップ量は25ngであった。画像品質テスト、耐目詰

まり性テストの結果は前記評価基準の「○」、乾燥時間テストの結果は、「△」であった。

【0084】実施例15

C.1.ビグメントレッド122 5重量部
 ナフタレンスルホン酸-ホルマリン縮合物 1.2重量部
 ジエチレングリコール 1.5重量部
 サーフイノール465 0.1重量部
 尿素(気化重量7.0%) 10重量部
 ジエチレングリコールモノヘキシルエーテル 10重量部
 スチレン-アクリル酸Na塩コポリマー 0.7重量部
 (平均分子量4800、スチレン:アクリル酸=1:2)

純水 60重量部

ビグメントレッド122とナフタレンスルホン酸-ホルマリン縮合物および純水により顔料分散液を調製したのち、上記の他成分と十分混合し、1μmフィルターで加圧ろ過し、インクを調製した。インクの粘度は1.7mPas、表面張力は36mN/m、pHは8.5、ドロ

ップ量は29ngであった。画像品質テスト、耐目詰まり性テストおよび乾燥時間テストの結果は、いずれも前記評価基準の「○」であった。

【0085】実施例16

化合物(38)アンモニウム塩 4重量部
 アクリル酸-メタクリル酸プロピル共重合体 1重量部

| | |
|----------------------------|--------|
| グリセリン | 6重量部 |
| 尿素(氮化重量70%) | 10重量部 |
| スチレン-アクリル酸Li塩コポリマー | 0.9重量部 |
| (平均分子量6500、スチレン：アクリル酸=1：2) | |
| ブチルカルビトール | 4重量部 |
| 純水 | 74重量部 |

上記の各成分を十分混合し、0.45μmフィルターで加圧ろ過し、インクを調製した。インクの粘度は2.3mPas、表面張力は38mN/m、pHは8.6、ドロップ量は28ngであった。画像品質テスト、耐目詰

| | |
|------------------------------|--------|
| C.1.ダイレクトブラック168 | 4重量部 |
| グリセリン | 25重量部 |
| スチレン-メタクリル酸Na塩コポリマー | 2.5重量部 |
| (平均分子量15000、スチレン：メタクリル酸=1：1) | |
| ブチルカルビトール | 7重量部 |
| 純水 | 62重量部 |

上記の各成分を十分混合溶解し、0.45μmフィルターで加圧ろ過し、インクを調製した。インクの粘度、表面張力は4.1mPas、35mN/m、pHは8.3、ドロップ量は23ngであった。画像品質テストb)、c)、および乾燥時間テストの結果は、前記評価

| | |
|----------------------|--------|
| C.1.リアクティブレッド180 | 4重量部 |
| ジエチレングリコール | 10重量部 |
| カルボキシメチルセルロース | 0.1重量部 |
| (平均分子量10000) | |
| オキシエチレンラウリルフェニルエーテル | 0.5重量部 |
| ジエチレングリコールモノヘキシルエーテル | 2重量部 |
| 尿素(氮化重量70%) | 5重量部 |
| 純水 | 80重量部 |

上記の各成分を十分混合溶解し、0.45μmフィルターで加圧ろ過し、インクを調製した。インクの粘度、表面張力は4.8mPas、37mN/m、pHは6.8、ドロップ量は17ngであった。画像品質テストc)の結果は「○」であったが、画像品質テストb)、乾燥時間テストの結果は「△」、耐目詰まり性テストおよび、画像品質テストa)、d)の結果は「×」であった。

【0088】実施例17

実施例1、2、3、7の計4色のインクについて、以下の評価を行った。

(重ね画像品質テスト) 評価用に試作した解像度600dpiのサーマルインクジェットプリンクを用いて、代表的な普通紙としてD-X-L紙(富士ゼロックス社製)に対し、カラー背景部に対する黒色1dotラインおよび各色が隣接するソリッド画像パターン印字テストを

| | |
|----------------------|--------|
| C.1.フードブラック2 | 3重量部 |
| プロピレングリコール | 10重量部 |
| オキシエチレンオレイルエーテル | 0.5重量部 |
| ジエチレングリコールモノヘキシルエーテル | 3重量部 |
| スチレン-無水マレイン酸Li塩コポリマー | 1.0重量部 |

まり性テストおよび乾燥時間テストの結果は、いずれも前記評価基準の「○」であった。

【0086】比較例5

基準の「○」であったが、画像品質テストa)および耐目詰まり性テストの結果は「△」、画像品質テストd)の結果は「×」であった。

【0087】比較例6

行った。評価項目として、ラインの滲み、ソリッド画像隣接部の均一性を調べ、評価を次の基準で行った。

a) ライン滲み

○：滲みなし、△：滲みわずかにあり、×：多くの部分でヒゲ状の滲みあり

b) ソリッド均一性

○：乱れなし、△：わずかに乱れあり、×：ガタガタで滑らかさに欠ける

上記a)およびb)の評価結果は、いずれも評価基準の「○」であった。

【0089】実施例18

実施例6、8、9、10の計4色のインクについて、実施例17同様、重ね画像品質テストを行った。その結果、前記a)およびb)の評価結果は、いずれも評価基準の「○」であった。

【0090】実施例19

(平均分子量1800、スチレン：無水マレイン酸=2：1)

尿素(気化重量70%)

7重量部

純水

79重量部

上記の各成分を十分混合し、0.45 μ mフィルターで加圧ろ過し、インクを調製した。インクの粘度は2.0 mPa・s、表面張力は32 mN/m、pHは8.7であった。評価用の試作ヘッドを用い、ドロッ量求めたところ55 ngであった。評価用に試作した解像度40

0 d p i のサーマルインクジェットプリンタを用いて、画像品質テスト、耐目詰まり性テストおよび乾燥時間テストを行ったところ、結果はいずれも前記評価基準の「○」であった。

【0091】実施例20

化合物(68) Na塩

3重量部

1, 2, 6-ヘキサントリオール

10重量部

ジエチレングリコールモノブチルエーテル

5重量部

メタクリル酸-メタクリル酸メチル

1.5重量部

アンモニウム塩コポリマー(平均分子量4800、

メタクリル酸：メタクリル酸メチル=1：1)

N, N'-ジメチル尿素(気化重量99%)

3重量部

純水

78重量部

上記の各成分を十分混合し、0.45 μ mフィルターで加圧ろ過し、インクを調製した。インクの粘度は2.1 mPa・s、表面張力は35 mN/m、pHは8.8、ドロッ量は24 ngであった。評価において、プレパルスを1 μ sec、休止時間を0.9 μ sec、メインパルスを4 μ secから構成される駆動信号を印加することにより1個の液滴を形成する方法を採用した。解像度600 d p i のサーマルインクジェットプリンタを用いて、画像品質テスト、耐目詰まり性テストおよび乾燥時間テストを行ったところ、結果はいずれも前記評価基準の「○」であった。

【0092】

【発明の効果】本発明のインクジェット記録用インクは、上記の構成を有するから、インクジェット記録法に利用した場合、紙上での乾燥性が良好であり、にじみのない高濃度でムラのない画像が得られ、しかも目詰まりや吐出乱れを引き起こさないという効果を生じる。したがって、本発明によるインクジェット記録法によれば、にじみ及び画像ムラがなく、十分な画像濃度の画像を、吐出に関する良好な信頼性の下に得ることができる。